


TRANSPARENT FILM

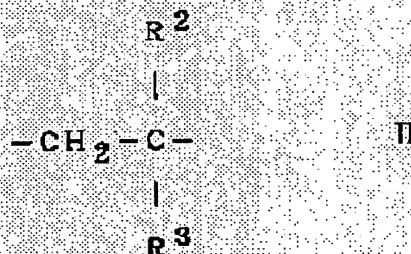
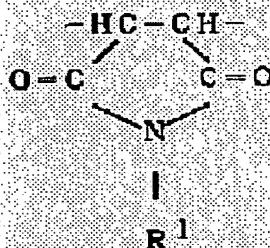
Patent number: JP2000080240
Publication date: 2000-03-21
Inventor: HARUNARI TAKESHI; DOI TORU
Applicant: TOSOH CORP
Classification:
 - international: C08L35/00; C08J5/18; C08L25/12
 - european:
Application number: JP19980252182 19980907
Priority number(s):

Also published as:

 JP2000080240 (A)
Abstract of JP2000080240

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject film with excellent optical properties, heat resistance, mechanical properties and surface smoothness by using a composition comprising a maleimide-olefin-based copolymer and a copolymer of specific composition.

SOLUTION: This film with a thickness of pref. 10-500 μm is obtained by using a resin composition comprising (A) 1-99 wt.% of a maleimide-olefin copolymer with a number-average molecular weight of 1×10^3 to 5×10^6 composed of 40-60 mol% of constituent of formula I (R^1 is H or a 1-6C alkyl) and 60-40 mol% of constituent of formula II (R^2 and R^3 are each H or a 1-6C alkyl) and (B) 99-1 wt.% of an acrylonitrile-styrene copolymer containing 21-45 wt.% of acrylonitrile unit.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-80240

(P2000-80240A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 35/00		C 0 8 L 35/00	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	C E R 4 J 0 0 2
C 0 8 L 25/12		C 0 8 L 25/12	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-252182

(22) 出願日 平成10年9月7日 (1998.9.7)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 春成 武

三重県四日市市別名6丁目8-20

(72) 発明者 土井 亨

三重県桑名市星見ヶ丘2-802

Fターム(参考) 4F071 AA21 AA21X AA22 AA35

AA35X AF30 BB02 BB04

BB05 BB06 BC01 BC12

4J002 BB17X BC06W BH02X FD010

GB00 GM00 GN00 GP00 GQ00

GQ01 GS00 GS01

(54) 【発明の名称】 透明性フィルム

(57) 【要約】

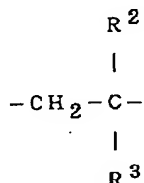
【課題】 光学特性、耐熱性、機械特性及び表面平滑性に優れた透明性フィルムを提供する。

【解決手段】 a) マレイミド・オレフィン共重合体1～99重量%、b) アクリロニトリル単位を21～45重量%含むアクリロニトリル・スチレン共重合体99～1重量%よりなる樹脂組成物を用いて成ることを特徴とする透明性フィルムを製造し、用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 下に示す構成成分 (I) が40～60モル%、構成成分 (II) が60～40モル%であり、数平均分子量が 1×10^3 以上 5×10^6 以下であるマレイミド・オレフィン共重合体1～99重量%、b) アクリロニトリル単位を21～45重量%含むアクリロニトリル・スチレン共重合体99～1重量%よりなる樹脂組成物を用いて成ることを特徴とする透明性フィルム。

【化1】

(R²及びR³は各々水素または炭素数1～6のアルキル基を示す)

【請求項2】 透明性フィルムの厚みが10～500 μ mであることを特徴とする実施例1に記載の透明性フィルム。

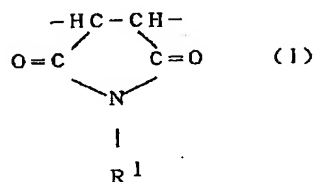
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、マレイミド・オレフィン系共重合体及びアクリロニトリル・スチレン共重合体からなる光学特性、耐熱性、機械特性に優れた透明性フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 透明性フィルムは、包装、表面保護、表示、積層ベース等の目的により、種々の用途に用いられてきた。そして近年、エレクトロニクス分野では透明材料として主流を占めていたガラス、アクリル板などの硬質板から、透明プラスチックフィルムへの代替が進行している。その理由として、これらエレクトロニクス分野においては、透明材料に求められる特性が、単なる高光線透過率だけではなく、透明材料を用いる部品、機器の軽量化、小型化、低コスト化、デザインの自由度、高性能化などの要求に合せ、高度化していることが挙げられる。透明性フィルムとしては、メタクリル樹脂 (PMMA)、ポリエステル (PET)、ポリカーボネート (PC)、ポリエーテルサルホン (PES)、ポリアリレート (PAR) などを原料としたフィルムがよく知られる。PMMAフィルムは優れた光学特性、及び表面硬度を有するが、耐熱性、剛性に問題があり、PETフィルムは製造中の延伸操作により、優れた機械特性、耐熱性、耐薬品性を発現させるが、分子配向により光学異方性が大きくなり、複屈折が劣る。また、PCフィルムは耐衝撃性、耐熱性に優れた材料であるが、耐候性、表面硬度に劣り、光学特性も十分とは言えない。PES、PARフィルムに関しては、非常に優れた耐熱性を有するが、着色が強く、非常に高価であるといった問題がある。このように、従来の透明性フィルムは、それぞれ長

(R¹は水素または炭素数1～6のアルキル基を示す)

【化2】

(II)

所と短所を有するのが実情であり、近年の高度化、複雑化した要求を必ずしも満足させるべきものとは言い難いため、さらなる高機能性フィルムの出現が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、光学特性、耐熱性、機械特性及び表面平滑性に優れた透明性フィルムを提供することにある。

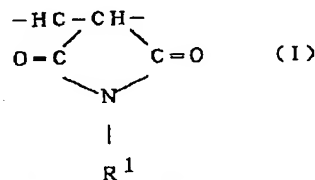
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題に鑑み鋭意検討した結果、マレイミド・オレフィン系共重合体及び特定組成のアクリロニトリル・スチレン共重合体よりなる樹脂組成物を用いて成る透明性フィルムが、上記目的を満たすことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち、本発明は、下に示す構成成分 (I) が40～60モル%、構成成分 (II) が60～40モル%であり、数平均分子量が 1×10^3 以上 5×10^6 以下であるマレイミド・オレフィン共重合体1～99重量%、b) アクリロニトリル単位を21～45重量%含むアクリロニトリル・スチレン共重合体99～1重量%よりなる樹脂組成物を用いて成ることを特徴とする透明性フィルムに関するものである。

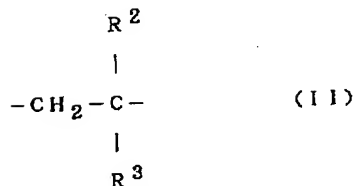
【0006】

【化3】

(R¹は水素または炭素数1～6のアルキル基を示す)

【0007】

【化4】



(R^2 及び R^3 は各々水素または炭素数1~6のアルキル基を示す)

【0008】以下、本発明について詳細に説明する。

【0009】上記の構成成分(I)と構成成分(II)からなるマレイミド・オレフィン共重合体は、例えば、マレイミド類とオレフィン類とのラジカル共重合反応により得ることができる。構成成分(I)を与える化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-n-プロピルマレイミド、N-i-プロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-i-ブチルマレイミド、N-s-ブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-n-ペンチルマレイミド、N-n-ヘキシルマレイミド、N-シクロプロピルマレイミド、N-シクロブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類が例示され、耐熱性、機械特性、及び透明性の点から特にN-メチルマレイミドが好ましい。さらに、これら化合物は1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0010】構成成分(II)を与える化合物としては、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン等のオレフィン類が例示でき、このうち耐熱性、機械特性、及び透明性の点から特にイソブテンが好ましい。また、これら化合物は1種または2種以上組み合わせて用いることができる。構成成分1の含有量は、共重合体全体の40~60モル%であり、耐熱性及び機械特性の点から45~55モル%が好ましい。構成成分(I)が60モル%を越える場合には得られるフィルムは脆くなり、40モル%未満の場合では得られるフィルムの耐熱性が低下するため好ましくない。

【0011】これらモノマーの重合は公知の重合方法、例えば塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、及び乳化重合法のいずれもが採用可能である。得られるフィルムの透明性、色調の点から特に沈殿重合法が好ましい。

【0012】重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジー-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルキシルパーオキサイド、ジキシルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物、または、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-ブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)等の

アゾ系開始剤が挙げられる。

【0013】溶液重合法において使用可能な溶媒としては、ベンゼン、シクロヘキサン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。特に、沈殿重合に用いられる溶媒としては、芳香族系溶媒とアルコールの混合溶媒が好ましい。

【0014】重合温度は、開始剤の分解温度に応じて適宜設定することができるが、一般的には40~150℃の範囲で行うことが好ましい。

【0015】上述のマレイミド・オレフィン共重合体は、無水マレイン酸とオレフィン類との共重合により得られる樹脂をアンモニア、アルキルアミンを用いて、後イミド化することによっても得ることができる。

【0016】このような後イミド化反応は、例えば、無水マレイン酸・イソブテン共重合体を熔融状態またはメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール溶媒などの一級アミンと100~350℃の温度で反応させることにより製造することができる。ここで、生成する共重合体の数平均分子量(M_n)はゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により求めることができる。マレイミド・オレフィン共重合体の分子量は 1×10^3 以上 5×10^6 以下、特に機械特性と成形性のバランスの点から 1×10^4 以上 1×10^6 以下のものが好ましい。分子量が 5×10^6 を越える場合には、得られるフィルムの表面性が悪くなり、 1×10^3 未満の場合には、得られるフィルムが脆くなる傾向にある。

【0017】本発明で使用されるアクリロニトリル・スチレン共重合体のアクリロニトリル含量は、組成全体の21~45重量%が好ましい。この範囲を外れるとマレイミド・オレフィン共重合体とアクリロニトリル・スチレン共重合体との相溶性が低下するため、得られるフィルムは不透明になり、また耐熱性も低下するため好ましくない。

【0018】本発明で用いるマレイミド・オレフィン共重合体とアクリロニトリル・スチレン共重合体の割合は、1:99~99:1(重量%)、加工性と耐熱性のバランスの点から10:90~90:10(重量%)、特に50:50~90:10(重量%)が好ましい。マレイミド・オレフィン共重合体が1重量%未満の場合には、フィルムの耐熱性が低下するため好ましくない。また、マレイミド・オレフィン共重合体が99重量%を越

える場合には、アクリロニトリル・共重合体の熱劣化が生じ易くなり、あるいは得られるフィルムに表面荒れが発生するため好ましくない。

【0019】本発明の透明性フィルムは光学特性に優れ、特に光学的に等方性であるがため、複屈折が低いといった特徴を有する。複屈折とは、非等方性材料に入射した光が互いに垂直な振動方向を持つ二つの光波に分かれる現象であり、光学材料としては複屈折を生じない、つまり光学的に等方性であることが望まれる。本発明における透明性フィルムは、正の複屈折を有するマレイミド・オレフィン共重合体、及び負の複屈折を有するアクリロニトリル・スチレン共重合体からなり、お互いの複屈折を打ち消しあっているため、複屈折が小さいのである。

【0020】本発明の透明性フィルムは、発明の主旨を越えない範囲で、その他ポリマー、界面活性剤、高分子電解質、カーボンブラック、カーボンファイバー、導電性錯体、無機フィラー、シリカ、アルミナ、ゼオライト、顔料、染料、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤等を加えることができる。

【0021】本発明の透明性フィルムを製造する方法としては、キャスト法（溶液流延法）、溶融押出法、カレンダー法、圧縮成形法などの公知公用の方法が挙げられる。キャスト法に用いられる溶媒類としては、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタンなどの塩素系溶媒、トルエン、キシレン、及びこれらの混合溶媒などの芳香族系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノールなどのアルコール系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、酢酸エチル、酢酸メチル、シエチルエーテルなどを用いることができ、成形装置としてはドラム式キャストマシン、バンド式キャストマシン、スピンコーターなどが使用できる。溶融押出法としては、Tダイ法、及びインフレーション法が挙げられる。また、得られたフィルムは延伸法により延伸フィルムとしてもよく、採用できる二軸延伸法としてテンター法、チューブ法、一軸延伸法として水槽延伸法、輻射延伸法、熱風加熱法、熱板過熱法、ロール加熱法などが挙げられる。

【0022】本発明の透明性フィルムの厚みは10～500 μ mであり、より好ましくは30～200 μ mである。フィルム厚みが10 μ m未満の場合は、機械特性が低下し、500 μ mを超える場合には、可撓性に問題が生じる。

【0023】本発明の透明性フィルムは、ガスバリア性、耐傷つき性、耐薬品性等の機能を付与する目的にて、薄膜が塗工されたものであってもよい。すなわち、

各種の熱可塑性樹脂、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、シリル基などを有する熱硬化性樹脂、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基などを有する放射線硬化型樹脂、あるいはこれら樹脂の混合物に重合禁止剤、ワックス類、分散剤、顔料、溶剤、染料、可塑剤、紫外線吸収剤、無機フィラー等を加え、グラビアロールコーティング法、マイヤーバーコーティング法、リバースロールコーティング法、ディップコーティング法、エアナイフコーティング法、カレンダーコーティング法、スキーズコーティング法、キスコーティング法、ファンテンコーティング法、スプレーコーティング法、スピンコーティング法等の方法により塗工することができる。さらに、塗工後、必要に応じて放射線照射による硬化、または加熱による熱硬化を行わせて硬化薄膜層とすることができる。また、印刷を行う際にはグラビア方式、オフセット方式、フレキソ方式、シルクスクリーン方式などの方法を用いることができる。また、ガスシール性等を付与する目的から、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、亜鉛等を主成分とする金属酸化物層を有してもよく、金属酸化物層は真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法により形成される。

【0024】また、他のフィルムと積層化させることも可能である。積層化させる方法としては、公知公用のいかなる方法を用いてもよく、例えば、ヒートシール法、インパルスシール法、超音波接合法、高周波接合法などの熱接合法、押出ラミネート法、ホットメルトラミネート法、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、無溶剤接着ラミネート法、サーマルラミネート法、共押出法等のラミネート加工方法などが挙げられる。積層化させるフィルムとしては、例えば、ポリエステル樹脂フィルム、ポリビニルアルコール樹脂フィルム、セルロース樹脂フィルム、ポリフッ化ビニル樹脂フィルム、ポリ塩化ビニリデン樹脂フィルム、ポリアクリロニトリル樹脂フィルム、ナイロン樹脂フィルム、ポリエチレン樹脂フィルム、ポリプロピレン樹脂フィルム、アセテート樹脂フィルム、ポリイミド樹脂フィルム、ポリカーボネート樹脂フィルム、ポリアクリレート樹脂フィルム等が挙げられる。

【0025】本発明の透明性フィルムの用途としては、以下のものが挙げられる。

【0026】表示装置分野：メンブレンスイッチ、液晶表示装置（位相差フィルム、偏光フィルム、プラスチック液晶セル）、エレクトロルミネッセンス、エレクトロクロミック、電気泳動表示、プラズマディスプレイパネル、フィールド・エミッションディスプレイ、バックライト用拡散フィルム、カラーフィルター

記録分野：静電記録基板、OHP、第2原図、スライドフィルム、マイクロフィルム、X線フィルム

光・磁気メモリー分野：サーモ・プラスチック・レコー

ディング、強誘電体メモリー、磁気テープ、IDカード、バーコード

帯電防止分野分野：メータ類の窓、テレビのブラウン管、クリーンルーム窓、半導体包装材料、フォトマスク用防塵フィルム

電磁波遮蔽分野：計測器、医療機器、放射線検出器、IC部品、CRT、液晶表示装置

光電変換素子分野：太陽電池の窓、光増幅器、光センサー

熱線反射分野：窓（建築、自動車等）、白熱電球、調理オーブンの窓、炉の覗き窓、選択透過膜

面状発熱体分野：デフロスタ、航空機、自動車、冷凍庫、保育器、ゴーグル、医療機器、液晶表示装置

電子部品・回路材料分野：コンデンサー、抵抗体、薄膜複合回路、リードレスLSIチップキャリアの実装、ドライフィルムレジスト

電極分野：ペーパーバッテリー用電極

光透過フィルター分野：紫外線カットフィルター、紫外線透過フィルター、紫外線透過可視光吸収フィルター、色分解フィルター、色温度変換フィルター、ニュートラルデンシティフィルター、コントラストフィルター、波長校正フィルター、干渉フィルター、赤外線透過フィルター、赤外線カットフィルター、熱線吸収フィルター、熱線反射フィルター

ガス選択透過性膜分野：酸素／窒素分離膜、二酸化炭素分離膜、水素分離膜

電気絶縁分野：絶縁粘着テープ、モーターのスロットライナ、変圧機の相間絶縁、リード線の絶縁、高電圧ケーブルの絶縁被覆

高分子センサー分野：光センサー、赤外線センサー、音波センサー、圧力センサー

表面保護分野：液晶表示装置、CRT、家具、システムキッチン、自動車内外装、偏光膜保護フィルム、塗装保護フィルム

摺動材分野：ホッパー・シュートの内張り、ベルトコンベアのすべり材、ガイドレールのすべり材、複写機の紙送りローラー、コンピューターマウス

多孔質フィルム分野：透湿防水材、精密ろ過膜用のフィルター材

その他分野：通電熱転写、プリンターリボン、電線ケーブルシールド、漏水防止フィルム、電池用セパレートフィルム

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0028】生成ポリマーの分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC、東ソー株式会社製 HLC-802A）を用い、ポリスチレン換算により求めた。生成ポリマーの組成は、主として元素分析、¹H-NMR測定により決定した。得られたポリマ

ーのガラス転移温度は、DSC（セイコー電子工業株式会社製 DSC200）を用いて、昇温速度10℃/分で測定した。全光線透過率はASTM D1003（1996年）に従い測定した。複屈折はエリブソメーターを用いて測定した。ヤング率はASTM、及び引張破断強度についてはASTM D882（1996年）に従い測定した。表面粗さ（平滑性）はJISB0601（1996年）に従い測定した。

【0029】合成例

マレイミド・オレフィン共重合体の合成

攪拌機、窒素導入管、温度計及び脱気管、温度計の付いた30lオートクレーブにN-メチルマレイミド1.2kg、ト-ブチルパーオキシネオデカノエート8g及びトルエンとメタノールの混合溶媒（1：1重量比）15lを仕込み、窒素で数回バージした後、イソブテン8.5lを仕込み、60℃で6時間反応を行った。得られた粒子を遠心分離後乾燥した。収量は1.7kgであった。

【0030】得られたポリマーの元素分析結果（C；64.7重量％、H；7.8重量％、N；8.4重量％）より、生成ポリマー中のマレイミド単位及びイソブテン単位は、それぞれ50モル%であった。得られたポリマーは、数平均分子量（Mn）95000であった。

【0031】実施例1、実施例2、及び比較例1～比較例5

参考例で合成したN-メチルマレイミド・イソブテン共重合体と表1に記載のアクリロニトリル含量の異なるアクリロニトリル・スチレン共重合体をそれぞれ等量ずつ振り混ぜ、30mmφ2軸押出機（株式会社日本製鋼所製）により、熔融混練押出しを行い、ペレットとした。そして、ラボプラスミル2軸押出機（東洋精機株式会社製）にTダイスを接続させたTダイ押出機に得られたペレットを供給して成形し、厚み100μmのフィルムを得た。得られたフィルムの物性測定結果について表1に示した。アクリロニトリル・スチレン共重合体のアクリロニトリル含量が21～45モル%の間では、得られるフィルムは単一のガラス転移温度を示し、透明性に優れる。これは、両者がこの範囲で相溶性であることを示している。これに対して、アクリロニトリル含量が21モル%未満及び45モル%を越える場合には、得られるフィルムは二つのガラス転移温度を有し、且つ得られるフィルムは白濁したものであった。この範囲では両者が非相溶性であることがわかる。比較例5は両者が非相溶性であるにもかかわらず透明性が高いが、これは両者の屈折率が近くなるための見かけ上の現象であり、得られるフィルムの耐熱性は低くなった。

【0032】

【表1】

	アクリロニトリル含量 (重量%)	ガラス転移温度 (℃)	光線透過率 (%)
実施例1	25	117	93
実施例2	30	121	93
比較例1	6	103,155	60
比較例2	11	102,151	65
比較例3	20	105,151	68
比較例4	46	107,147	75
比較例5	57	109,150	88

【0033】実施例3～実施例5、及び比較例6、比較例7

	実施例3	実施例4	実施例5	比較例6	比較例7
メタクリレート・イソブテン共重合体／アクリロニトリル・メタクリレート共重合体(重量比)	75 ／25	50 ／50	25 ／75	100 ／0	0 ／100
ガラス転移温度(℃)	135	117	122	155	98
光線透過率(%)	93	92	91	93	92
複屈折(nm)	4	5	7	40	12
ヤング率(Mpa)	3800	3600	3400	4800	3300
引張破壊強度(MPa)	810	770	720	880	650
表面粗さ Ra(nm)	15	18	19	40	20

【0035】

【発明の効果】実施例より明らかのように、本発明の透明性フィルムは、耐熱性に優れ、良好な透明性、及び小さい複屈折を有し、優れた機械特性を有することから、

参考例で合成したN-メチルマレイミド・イソブテン共重合体とアクリロニトリル・スチレン共重合体(アクリロニトリル含量30モル%)を表2に示した組成比で、実施例1、実施例2の方法と同様にして熔融混練し、ペレット化した後、厚み100 μ mのフィルムに成膜した。得られたフィルムの物性測定結果を表2に示した。

【0034】

【表2】

エレクトロニクス分野をはじめとする高度、且つ複雑な特性の求められる用途に用いることができる。

【0036】